

DOCKET NO.: 215548US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Peter OTTERSBACH, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/02782

INTERNATIONAL FILING DATE: March 30, 2000

FOR: PROCESS FOR PRODUCING INHERENTLY MICROBICIDAL POLYMER SURFACES

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	199 21 897.8	12 May 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/EP00/02782**.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 17 MAY 2000

WIPO

PCT



Bescheinigung

**PRIORITY**  
**DOCUMENT**

 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Die CREAVIS Gesellschaft für Innovation und Technologie mbH in Marl, Westfalen/  
 Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung inhärent mikrobizider Polymer-  
 oberflächen"

am 12. Mai 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-  
 chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole  
 C 08 F, B 05 D und C 09 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 30. Juni 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 21 897.8

Verfahren zur Herstellung inhärent mikrobizider Polymeroberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere durch Polymerisation von aminofunktionalisierten Monomeren und die Verwendung der so  
5 hergestellten antimikrobiellen Polymere.

Desweiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere durch Pfropfpolymerisation von aminofunktionalisierten Monomeren auf einem Substrat und die Verwendung der so hergestellten antimikrobiellen Substrate.

10 Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar  
15 zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind  
20 Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

25 Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind  
30 häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

5 Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylat-chemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in EP-PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

10 Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff  
15 freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr  
20 oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration,, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homo- und Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem  
25 Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter  
30 Wirksamkeit entwickelt werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln. Diese sollen ggf. als Beschichtung die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

5 Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Polymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind, Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchung nicht angegriffen wird und keine Migration zeigen. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatisch ungesättigte Monomere, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind, polymerisiert werden.

15

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten, mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren können einen Kohlenwasserstoffrest von bis zu 50, bevorzugt bis zu 30, besonders bevorzugt bis zu 22 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Substituenten der Aminogruppe können aliphatische oder vinyliche Kohlenwasserstoffreste wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Acrylreste oder cyclische Kohlenwasserstoffreste wie substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Cyclohexylreste mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen aufweisen. Weiterhin kann die Aminogruppe auch durch Keto- oder Aldehydgruppen wie Acryloyl- oder Oxogruppen substituiert sein.

20

25

Um eine ausreichende Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen, sollten die erfindungsgemäß eingesetzten Monomere eine Molmasse von unter 900, bevorzugt unter 550 g/mol aufweisen.

30

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte, aliphatische ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel

5



mit  $R_1$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und

$R_2, R_3$ : Verzweigter, unverzweigter, oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder verschieden sind,

eingesetzt werden.

15

20

Als Monomerbausteine eignen sich alle aliphatisch ungesättigten Monomere, die zumindest eine tertiäre Aminofunktion besitzen, wie z.B. Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, oder Acrylsäure-3-dimethylamino-2,2-dimethylpropylester.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch durch Polymerisation der mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierten Monomere auf einem Substrat durchgeführt werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus dem antimikrobiellen Copolymer auf dem Substrat erhalten.

30

Als Substratmaterialien eignen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z. B. Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende



Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

5

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die antimikrobiellen Polymere durch Pfropfpolymerisation eines Substrats mit einem mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe-funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Polymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe eingesetzt werden.

10

15

Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise ist die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung der  $\gamma$ -Strahlung, eingesetzte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

20

25

Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170- 400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B. ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

30



Die Aktivierung der Standardpolymeren mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder  $\gamma$ -Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönsheim, Deutschland. Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden,

wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen handelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

5 Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, mit aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind, gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser und Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, 10 sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Weitere Lösungsmittel sind beispielsweise Ethanol, Methanol, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Lösungen mit Monomerengehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben 15 sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1  $\mu\text{m}$  betragen können.

20 Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgetragenen Monomeren kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche 25 Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

30 Weiterhin läßt sich eine Pfropfcopolymerisation auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer Pfropfpolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiator-molekülen beruht.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können weitere aliphatisch ungesättigte Monomere, neben den durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierten Monomeren, verwendet werden. So kann als Monomerenmischung ein mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiertes aliphatisch ungesättigtes Monomer mit Acrylaten oder Methacrylaten, z. B. Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketonen, Vynlessigsäure, Vinylacetaten oder Vinylestern eingesetzt werden.

10 Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten antimikrobiellen Polymere aus aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind, zeigen auch ohne Pfropfung auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten.

15 Wird das erfindungsgemäße Verfahren ohne Pfropfung direkt auf der Substratoberfläche angewendet, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone,  $\alpha$ -Hydroxyketone, 20 Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder  $\gamma$ -Strahlung erfolgen.

#### Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

25 Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymere zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf 30 Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder

Polyterephthalaten, die mit erfindungsgemäß hergestellten Polymeren modifizierte Oberflächen aufweisen.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage,  
5 Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen und -behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

10 Die erfindungsgemäß hergestellten Polymere oder Pfropfcopolymere können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäß hergestellten Polymere oder Pfropfpolymere sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in den folgenden Bereichen:

- 15
- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
  - Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz
  - 20 - Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
  - Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
  - 25 - Maschinenteile: Klimaanlage, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
  - Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
  - Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche
  - 30 Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der mit erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymeren an der Oberfläche modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Käämme und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

#### Beispiel 1:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 97 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.



Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

5      Beispiel 1a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 1 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

10

Beispiel 1b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 1 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

15

20

Beispiel 2:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich) und 97 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50°C im Vakuum

25

30

getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

#### Beispiel 2a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 2 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

#### Beispiel 2b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 2 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

#### Beispiel 3:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester (Fa. Aldrich) und 97 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und



mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

5 Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gefropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

#### Beispiel 3a:

10 Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 3 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

#### Beispiel 3b:

15 Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 3 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die  
20 Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

#### Beispiel 4:

25 Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g Methacrylsäure-2-diethylaminoethyl-ester (Fa. Aldrich), 2 g Methylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 95 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird  
30 verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die

Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

- 5 Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

#### Beispiel 4a:

- 10 Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 4 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

15

#### Beispiel 4b:

- 20 Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 4 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

#### Beispiel 5:

- 25 Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g Methacrylsäure-3-dimethylamino-propylamid (Fa. Aldrich), 2 g Methylmethacrylat  
30 (Fa. Aldrich) und 95 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der

Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

#### Beispiel 5a:

Eine beschichtetes Foliestück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

#### Beispiel 5b:

Eine beschichtetes Foliestück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

Zusätzlich zur oben beschriebenen mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Zellen von *Pseudomonas aeruginosa* und *Staphylococcus aureus* zeigten alle Proben ebenfalls eine mikrobizide Wirkung gegenüber Zellen von *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Rhizopus oryzae*, *Candida tropicalis* und *Tetrahymena pyriformis*.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 daß aliphatisch ungesättigte Monomere, die mindestens einfach durch eine  
tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind, polymerisiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 daß durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte aliphatische ungesättigte  
Monomere der allgemeinen Formel



mit  $R_1$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter  
15 oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-  
Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein  
können und

$R_2, R_3$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter  
20 oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-  
Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein  
können, wobei  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder verschieden sind,

eingesetzt werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polymerisation mit weiteren, aliphatisch ungesättigten Monomeren  
durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Polymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

5

6. Verfahren nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Koronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder  $\gamma$ -Strahlung aktiviert wird.

10

7. Verfahren nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photosensibilisator aktiviert wird.

15

8. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

20

9. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

25

10. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

30

11. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung von Lacken, Schutzanstrichen oder Beschichtungen. 6-

**Zusammenfassung:**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren durch Polymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind

5

Die erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymere können als mikrobizide Beschichtung u. a. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich sowie in Lacken oder Schutzanstrichen verwendet werden. (-

10

